

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-333569

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 08-082922

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.1996

(72)Inventor : AZUMA HISAHIRO
MATSUURA MASAHIDE
SAKAI TOSHIO

(30)Priority

Priority number : 07 78744

Priority date : 04.04.1995

Priority country : JP

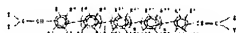
(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

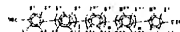
PURPOSE: To obtain an element emitting blue light, containing a specific distyrylarylene derivative having a polyphenyl group as a central skeleton, exhibiting excellent electroluminescence characteristics and having excellent heat stability.

CONSTITUTION: This electroluminescence element contains a distyrylarylene derivative of formula I [(I), (m) and (n) are each 0 or 1; $l+m+n \geq 1$; when (l) is 1 and (m) and (n) are 0, R1 to R12 are each H, a 1-6C alkyl, etc., provided that at least one pair of R1 and R2, R3 and R4, R5 and R6, R7 and R8, R9 and R10 or R11 and R12

bonds with each other to form an (un)saturated 5 or 6-membered ring; when (l) and (m) are 1 and (n) is 0, R3', R4', R9' and R10' are each H, a 1-6C alkoxy, etc.; when (l), (m) and (n) are 1, R3'', R4'', R9'' and R10'' are each H, amino, etc.]. The compound of formula I is preferably used as a material constituting the light-emitting layer in the form of a molecular built-up film. The thickness of the luminescent layer is usually 5nm to 5 μ m. The compound of formula I can be produced e.g. by condensing a compound of formula II with a compound of formula III [X and Y are each a (substituted) 6-20C aryl].



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333569

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51)Int.Cl. ⁴	識別番号	片内登録番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数 6 ○ L (全 37 頁)

(21)出願番号	特願平8-52922	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)4月4日	(72)発明者	京 久博 千葉県袖ヶ浦市上原1280番地 出光興産株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-78744	(72)発明者	松浦 正英 千葉県袖ヶ浦市上原1280番地 出光興産株式会社内
(32)優先日	平7(1995)4月4日	(72)発明者	酒井 俊男 千葉県袖ヶ浦市上原1280番地 出光興産株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 大谷 保

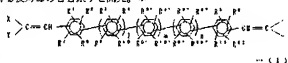
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

*【解決手段】 一般式(1)

【課題】 Eし発光特性に優れ、且つ、熱安定性にも優れ、長時間の駆動に耐え得る長寿命のEし素子を開発。*

【化1】



(式中の記号は、明細書に記載の通りである。)で表されるジスチルアリーレン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

トルミネッセンス素子。

待開平 8-333569

2

【講求項1】 一般式(1)

✻



(2) $l = m = 1$, $n = 0$ の時

(3) $l = m = n = 1$ の時

5

【化4】

41

5

[0001]

[0002]

(3)

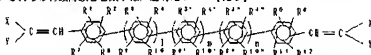
19

[0003]

20

【0004】すなわち本発明は、一般式(1)

【化5】



-- (1)

(1) $l = 1$, $m = 0 = 1$ の時

R¹~R¹⁴は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は〔4b〕



を示す。但し、 R^1 と R^1 、 R^1 と R^4 、 R^1 と R^6 、 R^1 と R^6 、 R^2 と R^{10} 、 R^{13} と R^{14} のうち少なくとも1つは、互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成する。その場合ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。

$$\{ \hat{e}_i \} \quad 1 \leq m = 1, \quad n = 0 \in \mathbb{Z}$$

$R^1 \sim R^{14}$ については上記と同一であり、 R^{11} 、 R^{12} 、

R'' , R''' はそれぞれ独立に水素原子または炭素数

～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は
〔化7〕



を示す。但し、 R^1 と R^4 、 R^1 と R^4 、 R^1 'と R^4 '、 R^1 と R^4 '、 R^1 と R^4 '、 R^1 と R^4 '、 R^1 と R^4 '、 R^1 と R^4 'は互いに結合して酸相あるいは不酸相の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。また、 R^1 と R^1 '、 R^1 と R^1 '、 R^1 と R^1 '、 R^1 と R^1 '、 R^1 と R^1 '、 R^1 と R^1 'は互いに結合して酸相あるいは不酸相の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。

(3) $l = m = n = 1$ の時

$R^1 \sim R^{12}$, $R^{1'}$, $R^{2'}$, $R^{3'}$, $R^{4'}$ については上記と

55

(4)

特開平8-333569

5

6

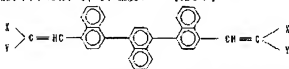
に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は【化8】



を示す。但し、R¹とR⁴、R²とR⁴、R³とR⁴、R¹とR⁴、R¹とR⁵、R¹とR⁶、R²とR⁵、R²とR⁶、R³とR⁵、R³とR⁶、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。その場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。また、R¹とR²、R¹とR³、R¹とR⁴、R²とR³、R²とR⁴、R³とR⁴、R³とR⁵、R³とR⁶、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していてもよい。この場合、ヘテロ原子を介して環を形成してもよい。X及びYは、それぞれ独立に置換又は無置換の炭素数6～20のアリール基を示す。XとYの置換基同士が結合して置換又は無置換の飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成してもよい。ここで置換基とは炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基又はハロゲン原子を示す。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。〕で表されるジスチルアリールエーレン誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。また、本発明は上記ジスチルアリールエーレン誘導体を一対の電極間に挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子及び、上記ジスチルアリールエーレン誘導体を発光層の構成材料としてもいた有機エレクトロルミネッセンス素子をも提供するものである。

【0006】

【発明の発露の形態】本発明は、上記一般式(1)で表されるジスチルアリールエーレン誘導体を含有する有機EL素子である。ここで、一般式(1)において、1、m及び



【0008】などが挙げられる。R¹とR⁴がヘテロ原子Oを介し、飽和5員環を形成し、R¹とR⁵がヘテロ原子Nを介し、飽和5員環を形成し、R¹とR⁴、R⁴とR⁵

*及びnはそれぞれ又は1であり、且つ、(1+m+n)≥1である。式中、R¹～R⁶はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は【化9】



を示す。ここで、炭素数1～6のアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、t-ペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、ブチルオキシ基、i-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基などが挙げられる。炭素数6～18のアリールオキシ基としてはフェノキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられ、炭素数6～20のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。また、アミノ基は、-NH₂を示し、アルキルアミノ基は、-NR₁（Rは炭素数1～6のアルキル基）を示し、アリールアミノ基は、-NAr₁（Ar₁は炭素数6～20のアリール基）を示す。また、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。さらに、一般式(1)において、1=1、m=n=0の場合には、R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R⁴とR⁵、R⁵とR⁶、R¹とR⁶、R¹とR⁵、R²とR⁶、R³とR⁵のうち少なくとも1つは、互いに結合して、飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成する。その場合ヘテロ原子(N、O、S)を介して環形成してもよい。これの具体的な例としては、R¹とR⁴、R⁴とR⁵、R¹とR⁴がそれぞれ飽和6員環を形成する場合が

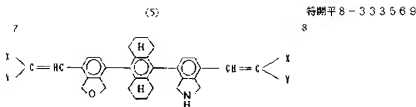
【0007】

【化10】

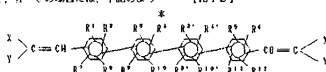
*が、飽和6員環を形成する場合は

【0009】

【化11】



【0010】などが挙げられる。さらに、一般式(1) * 【0011】
において、 $l = m = 1$, $n = 0$ の場合には、下記のように一般式は表される。



【0012】(ここで、 R^1, R^2, R^3, R^{10} は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアリール基、炭素数1～6のアロキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

【化13】



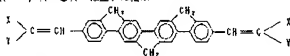
を示す。X及びYは前記と同じである。)

R^1 と R^2 , R^1 と R^3 , R^2 と R^3 , R^1 と R^{10} , R^2 と R^{10} , R^3 と R^{10} は互いに結

※合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成してなくてもよい。その場合、ヘテロ原子(N, O, S)を介して環を形成してもよい。また、 R^1 と R^2 , R^1 と R^3 , R^2 と R^3 , R^1 と R^{10} , R^2 と R^{10} , R^3 と R^{10} は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成してなくてもよい。その場合、ヘテロ原子(N, O, S)を介して環を形成してもよい。これらの具体的な例としては、 R^1 と R^2 , R^3 と R^{10} がそれぞれ飽和5員環を形成する場合は、

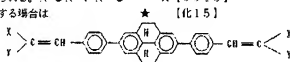
【0013】

【化14】



【0014】などが挙げられる。 R^1 と R^2 , R^3 と R^{10} と

R^3 で飽和6員環を形成する場合は



★ 【0015】

【化15】

【0016】などが挙げられる。 R^3 が、

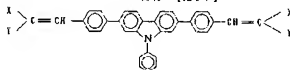
【化16】



☆ 【0017】であり、 R^3 が水素の場合で5員環を形成する場合は、

【0018】

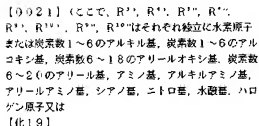
【化17】



【0019】などが挙げられる。さらに一般式(1)において $l = m = n = 1$ の場合には、下記のように一般式は表される。

【0020】

【化18】



* O, S) を介して環を形成してもよい。また、 R^2 と R^3 , R^1 と R^3 , R^1 と R^2 , R^1 と R^4 , R^2 と R^4 , R^3 と R^4 , R^{10} と R^9 と R^8 , R^7 と R^6 は互いに結合して密着あるいは不密着の両員環または6員環を形成していても、あるいは、形成していないてもよい。その場合ヘテロ原子 (N, O, S) を介して環を形成してもよい。

【例22】これらの具体的な例としては、 R^2 、 R^3 、 R^{10} 、 R^{17} が

【化20】



を示す。)

R^1 と R^1 , R^2 と R^2 , R^3 と R^3 , R^4 と R^4 , R^5 と R^5 , R^6 と R^6 , R^7 と R^7 , R^8 と R^8 , R^9 と R^9 , R^{10} と R^{10} , R^{11} と R^{11} は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成してなくてもよい。その場合 ヘテロ原子 (N,

であり、各々の不飽和の5員環を形成し、 R'' 、 R''' がヘテロ原子Nを介し、飽和5員環を形成する場合は、

【0023】
【化21】

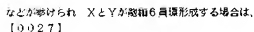


1024)X及びYは、それぞれ独立に置換または無置換のフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラリル基、フエントリル基、ピニル基、ペリレン基または炭素数6-20のアリール基を示す。ここで、置換基としては例へばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基またはの炭素数1-6のアシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、i-ブロキシ基、ブチルオキシ基、i-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、i-ペンチルオキシ基、t-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基またはの炭素数1-6のアシルオキシ基を示す。

※～6のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基
① ② など炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、
アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基 シア
ノ基、ニトロ基 水酸基あるいはフッ素、塩素、臭素、
ヨウ素原子などのハロゲン原子が挙げられる。これらの
置換基は単一でも複数置換されていてもよい。

〔例25〕また、XとYは置換基と結合して置換または無置換の飽和5員環または飽和6員環を形成してもよい。具体的な飽和5員環または6員環を有するスチリル化合物としては、XとYが飽和5員環を形成する場合は、 $l=m=1$ 、 $n=0$ の場合を例にして示すと

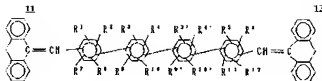
【0026】
【化22】



【化2.3】

(7)

特開平8-333569



などが挙げられる。

【0028】上記一般式(1)で表されるスチリル化台

物は 種々の公知の方法によって製造することができる。

る。具体的には 次の3つの方法が挙げられる。

*【方法1】

一般式(a)

【0029】

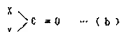
【化24】



【0030】(式中、1、m及びnはそれぞれ又は1であり、且つ (1+m+n) ≥ 1である。また、R¹ ~ R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹ およびR²²は前記と同じであり、Rは炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を示す。) で表されるホスホン酸エステルと、一般式(b)

【0031】

【化25】



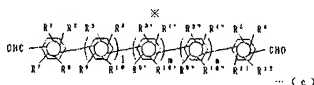
※【0032】(式中、X、Yは前記と同じである。) で表されるカルボニル化合物をを塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応またはWittig-Horne F反応)により合成することができる。

【方法2】

一般式(c)

【0033】

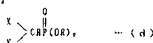
【化26】



【0034】(式中、1、m及びnはそれぞれ又は1であり、且つ (1+m+n) ≥ 1である。また、R¹ ~ R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹ およびR²²は前記と同じである。) で表されるジアルデヒド化合物と一般式(d)

【0035】

【化27】



【0036】(式中、R、X、Yは前記と同じである。) で表されるホスホン酸エステルを塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応またはWittig-Horne F反応)により合成することができる。

【0037】この合成で用いる反応溶媒としては 炭化水素、アルコール類、エーテル類が好ましい。具体的には メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール；1、2-ジメトキシ

エタン；ビス(2-メトキシエチル)エーテル；ジオキサン；テトラヒドロフラン；トルエン；キシレン；ジメチルスルホキシド；N、N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドン；1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。特に、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドが好適である。また 縮合剤としては苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム、n-ブチルリチウム、ナトリウムメチラート、カリウム-1-ブトキシドなどのアルコラートが好ましく、特にn-ブチルリチウム、カリウム-1-ブトキシドが好ましい。反応温度は 用いる反応原料の種類などにより異なり、一般的に定めることはできないが 適温は0℃~約100℃までの広範囲を指定でき、特に好ましくは0℃~室温の範囲である。

【0038】【方法3】

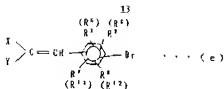
一般式(e)

【0039】

【化28】

(8)

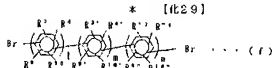
特開平 8-333569



*【0040】(式中X、Y、R¹、R²、R¹¹、R¹²またはR¹、R²、R¹¹、R¹²は前記と同じである。)で表されるプロモ体をMgと反応させて調整したグリニヤール試薬と、一般式(f)

【0041】

【化29】



【0042】(式中、l、m及びnはそれぞれ又は1であり、且つ (l+m+n) ≥ 1である。またR¹、R²、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹及びR²²は前記と同じである。)で表されるジプロモアリーレンとを金属触媒下カップルさせるグリニヤール反応により、合成することができる。カップリングに用いる遷移金属錯体触媒としては、ニッケル触媒、パラジウム触媒が好適であり、NiCl₂(dppp)₂(東京化成)、[NiCl₂(PPPh)₃]₂やPdCl₂(dppf)、Pd(PPPh)₂などが用いられる。反応溶媒としては、脱水した

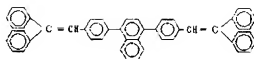
ジエチルエーテル、THF、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジエチレンジリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジオキサン、ジメトキシエタン(DME)などを用いることができる。望ましくは、ジエチルエーテルあるいはTHFがよい。

【0043】以下に、本発明で用いられる上記ステリル化合物の具体例(1)～(72)を挙げるが、本発明はそれらに限定されるものではない。

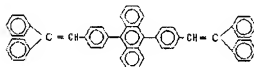
【0044】

【化30】

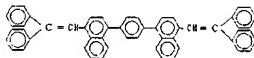
15
(1)



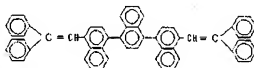
(2)



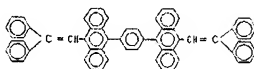
(3)



(4)



(5)



[0 0 4 5]

[化 3 1]

(9)

符 号 平 8 - 3 3 3 5 6 9

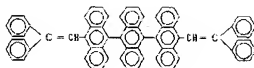
16

(10)

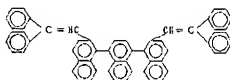
特開平 8-333569

17
(8)

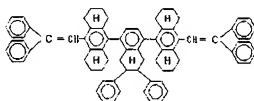
18



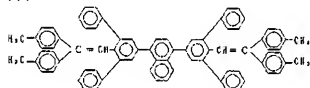
(7)



(8)



(9)



[0 4 6]

39 【化 3 2】

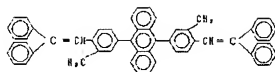
(11)

特開平 8-333569

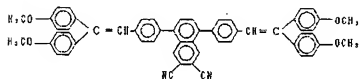
19

20

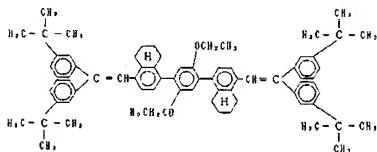
(10)



(11)



(12)



[0047]

[化33]

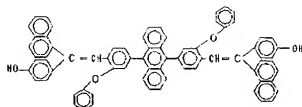
(12)

特開平 8-333569

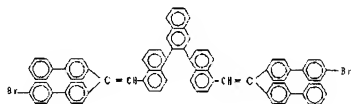
21

22

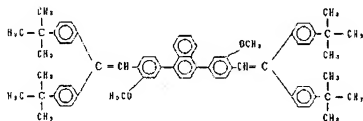
(13)



(14)



(15)



[0048]

[化34]

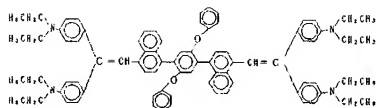
(13)

特開平 8-333569

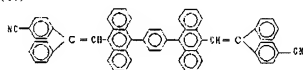
23

24

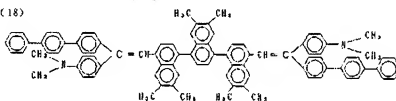
(16)



(17)



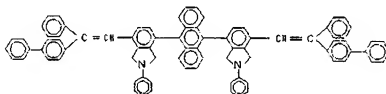
(18)



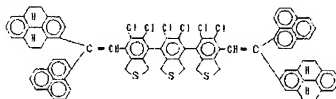
【0049】

* * 【化35】

(19)



(20)



【0050】

【化36】

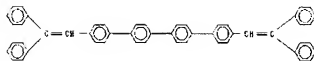
(14)

特開平 8-333569

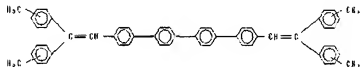
25

26

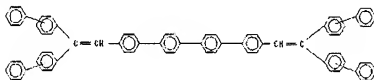
(2 1)



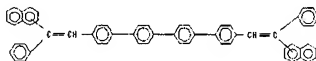
(2 2)



(2 3)

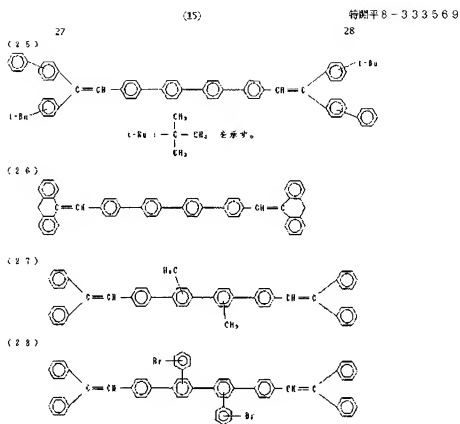


(2 4)



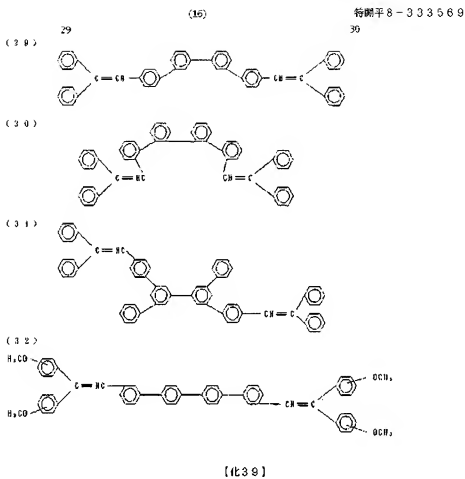
[0 9 5 1]

【化 3 7】



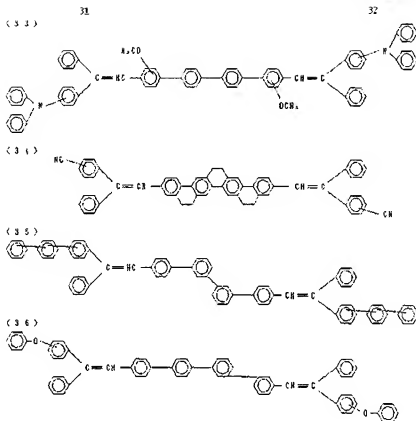
[0052]

[化38]



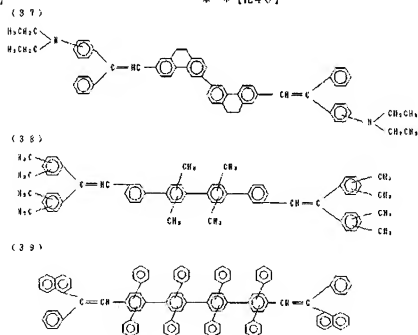
(17)

特開平 8-333569



{0054}

* * [化40]



(38)

特開平 8-333569

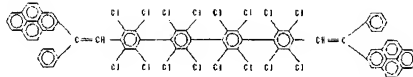
33

34

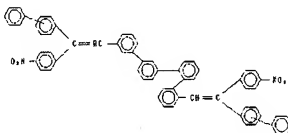
[0055]

* * [化41]

(40)



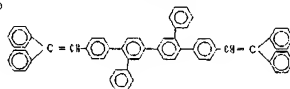
(41)



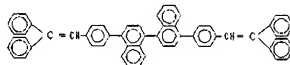
[0056]

※ ※ [化42]

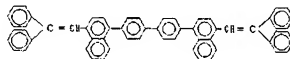
(42)



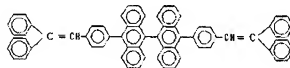
(43)



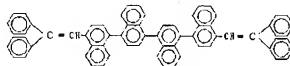
(44)



(45)



(46)



[0057]

[化43]

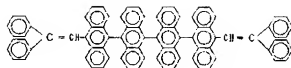
(19)

特開平 8-333569

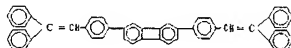
35

36

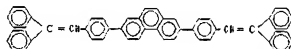
(47)



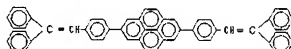
(48)



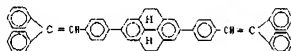
(49)



(50)



(51)



[0058]

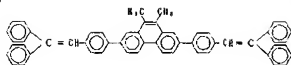
[化44]

(20)

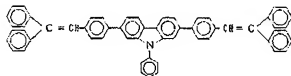
特開平 8-333569

37
(52)

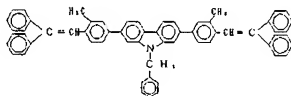
38



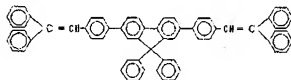
(53)



(54)



(55)



【0059】

【化45】

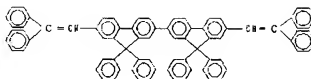
(21)

特開平 8-333569

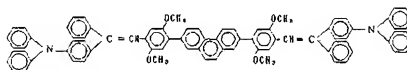
39

49

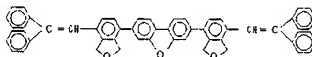
(56)



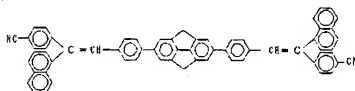
(57)



(58)



(59)



[0060]

[化46]

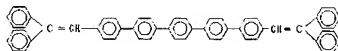
(22)

特開平 8-33569

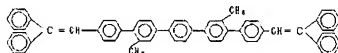
41

42

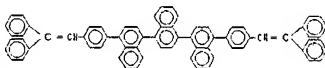
(60)



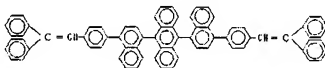
(61)



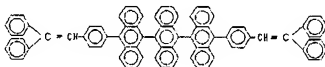
(62)



(63)



(64)



【 0 6 1 】

39 【 化 4 7 】

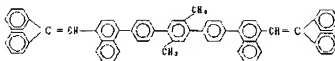
(23)

特開平 8-333569

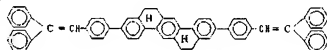
43

44

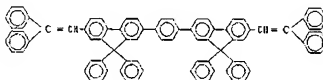
(65)



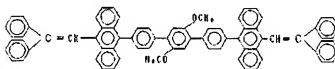
(66)



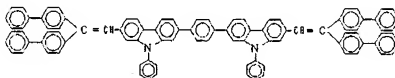
(67)



(68)

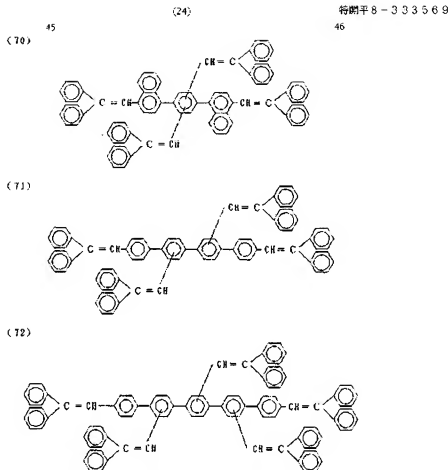


(69)



[0062]

[化48]



【0063】このようにして得られた本発明の前記一般式(1)で表されるジスチルアリーレン誘導体は、E.L.素子における発光材料として有効である。このジスチルアリーレン誘導体を発光層とする場合は、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法などの公知の方法によって、一般式(1)のジスチルアリーレン誘導体を薄層化することにより形成することができる。特に分子堆積膜とすることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことであり、例えば蒸着膜などを示すが、通常この分子堆積膜はしじ法により形成された薄膜(分子蒸着膜)とは区別することができる。また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを、溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピコート法などにより薄膜化し、形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nmないし5μmの範囲で選定される。

【0064】このE.L.素子における発光層は、(1)電

界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2)注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3)電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光につなげる発光機能などを有している。なお、正孔の注入されやすさと、電子の注入されやすさに違いがあってもよいし、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。この発光層に用いる前記一般式(1)で表される化合物は、一般にイオン化エネルギーが6.0eV程度より小さいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい。また、電子親和力は2.8eV程度より大きいので、適当な陰極金属又は陰極化合物を選べば、比較的電子を注入しやすい。電子、正孔の輸送能力も優れている。さらに固体状態の蛍光性が強いので、該化合物やその集合体又は結晶などの電子と正孔の再結合時に形成された励起状態を光に変換する能力が大きい。

【0065】本発明の化合物を用いたE.L.素子の構成は、各種の様態があるが、基本的には、一方の電極(陽

(25)

特開平 8-333569

48

極と陰極)間に 前記発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔注入輸送層や電子注入層を介在せしめよう。介在方法としては、ポリマーへの混ざり込みや同時蒸着がある。具体的には(1)陰極/発光層/陰極、(2)陰極/正孔注入輸送層/発光層/陰極、

(3)陰極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入層/陰極、(4)陰極/発光層/電子注入層/陰極などの構成を挙げることができる。該正孔注入輸送層や電子注入層は、必ずしも必要ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来EL素子に採用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

[0066]このEL素子における陰極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAlなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの電気伝導性透明材料が挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄層を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率が10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nmないし1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

[0067]一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものを用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅合金、Al/AlO_x、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄層を形成させることにより作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陰極又は陰極のいずれか一方が透明又は半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

[0068]本発明の化合物を用いるEL素子の構成は、前記したように、各種の態様があり、前記(2)又は(3)の構成のEL素子における正孔注入輸送層は、正孔伝達化合物からなる層であって、陰極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入輸送層を陰極と発光層との間に記載することにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子

は、発光層と正孔注入輸送層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の空間付近に蓄積され、EL素子の発光効率を向上させ、発光性能の優れたEL素子とする。

[0069]前記正孔注入輸送層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置された陰極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば $1.0 \times 10^{-4} \text{ V} / \text{cm}$ の電界印加時に、少なくとも $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として用いられているものやEL素子の正孔注入輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0070]該電荷輸送材としては、例えばトリazol系誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導体(特公第37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公第45-5555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-15695号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)、ピラジン誘導体及びピラジン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公第51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-11053号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,763号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公第49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-14425号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西條特許1,111,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,591号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,263号明細書な

49

(26)

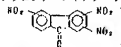
特開平8-333569

59

とに記載のもの)、スチリアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)フルオレン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)ヒトラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載されているもの)スチルベル誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報などに記載のもの)などを挙げることができる。

【0711】これらの化合物を正孔注入性化合物として使用することができるが、次に示すポルフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0712】該ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィリン:5、10、15、20-テトラフェニル-21H、23H-ポルフィリン(II):5、10、15、20-テトラフェニル-21H、23H-ポルフィリン亜鉛(II):5、10、15、20-テトラキス(ベンチルフェニル)-21H、23H-ポルフィリン;シリコフタロシアニンオキシド;アルミニウムフタロシアニクロリド;フタロシアニン(無金属);ジリチウムフタロシアニン;銅テトラメチルフタロシアニン;銅フタロシアニン;クロムフタロシアニン;亜鉛フタロシアニン;鉛フタロシアニン;チタニウム40



などのニトロ置換フルオレン誘導体

【075】

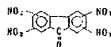
【化56】

＊ムフタロシアニンオキシド;マグネシウムフタロシアニン;銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。また該芳香族第三級化合物及びスチルアミン化合物の代表例としては、N、N、N'、N'-テトラフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン;N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-N、N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン;2,2'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)プロパン;1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン;N、N、N'、N'-テトラ-*p*-トリル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン;1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン;ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン;ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン;N、N'-ジフェニル-N、N'-ジ(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン;N、N、N'、N'-テトラフェニル-4,4'-ジ-*p*-トリルアミノ-2-メチルフェニル;4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオオトリフェニル;N、N、N-トリ(トリル)アミン;4-(ジ-*p*-トリルアミン)-4'-4-(ジ-*p*-トリルアミン)スチルベン;4-N、N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルフェニル)ベンゼン;3-メトキシ-4'-N、N-ジフェニルアミノスチルベン;N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

【073】上記E1素子における誘正孔注入輸送層は、これらの正孔注入性化合物一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよい。あるいは、前記層とは別層の化合物からなる正孔注入輸送層を構築したものであってもよい。一方、前記(3)の構成のE1素子における電子注入層(電子注入輸送層)は、電子伝達性化合物からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達性化合物について特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。該電子伝達性化合物の好ましい例としては

【074】

【化49】



59 【076】などのチオピランジオキシド誘導体。

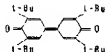
(27)

特開平8-333569

51

【0077】

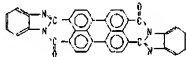
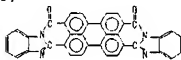
【化51】



【0078】などのジフェニルキノン誘導体（「ポリマー・プレプリント（Polymer Preprints）、ジャパン」第37巻、第3号、第681ページ（1988年）などに記載のもの）あるいは

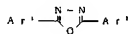
【0079】

【化52】

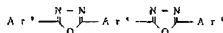


20

*



… (11)



… (11)

【0082】（式中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ 及び Ar^1 はそれぞれ独立に置換又は無置換のアリール基を示し、 Ar^1 は置換又は無置換のアリール基を示す。）で表される電子伝達化合物が挙げられる。ここで、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレン基、ピレン基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセニレン基、ペリレン基、ピレン基

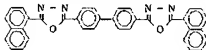
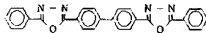
30※ニレン基等が挙げられる。また、置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアン基等が挙げられる。この一般式（II）又は（III）で表される化合物は、薄膜形成性のものが好ましい。一般式（II）又は（III）で表される化合物の具体例としては、

【0083】

【化54】



… (t-BuPBD)



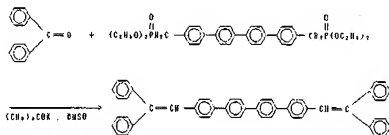
【化55】

【0084】

55

層、陰極の順に作製してもよい。

【0090】このようにして得られた本発明の有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陰極を＋、陰極を－の極性として電圧1～30V程度を印加すると、発光が透明または半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陰極が＋、陰極が－の状態になったときのみ発光する。なお、本発明はスキーム



【0093】Arガス雰囲気下、100ミリリットルの三口フラスコにベンゾフェノン1.0グラム(0.00549モル)及びホスホン酸エステル1.2g(0.00198モル)をセキユラシブスで乾燥させたジメチルスルホキシド300ミリリットルに懸濁させた。この懸濁液を真空にて、カリウム-tertブチルシド0.5g(0.00446モル)を加えて反応させた。反応物は直ちに、赤茶色懸濁液を呈した。反応温度27℃に保ったまま、1時間程度攪拌すると、この反応物は黄色懸濁液を呈した。さらに、2時間攪拌させた後、メタノール400ミリリットルを加えて、黄色沈殿を採取した。次いで、この黄色沈殿物をトルエン1000ミリリットルに懸濁させ、目的物を加熱抽出した後、トルエンを留去することにより、白色粉末0.44gを得た。収率は34%であり、得られた粉末の融点は292℃であった。さらに、得られた白色粉末をポート温度320℃にて、昇華精製することにより、0.32グラムの精製粉末を得た。

【0094】この精製粉末の質量分析(FD-MS)測定を行うと、 $m/z = 662$ ($M^+ : z = 1$)、331

(29)

行間平8-333569

56

*印加する交流の波形は任意でよい。

【0091】

【実施例】次に本発明を、製造例、実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

製造例1

【0092】

【化57】

($M^+ : z = 1$)であった。また、トルエン溶液中で吸収スペクトルを測定すると、 $\lambda_{max} = 350.6nm$ ($\epsilon = 69900$)であり、350nm附近で蛍光スペクトルを測定すると、 $\lambda_{max}(Flu) = 430, 443, 470nm$ であった。さらに、大気下光電子分光法(AC-1:磁気計器製)にて測定した粉末のイオン化ポテンシャルは、5.86eV (500nm)であった。以上の結果から、得られた精製粉末は、目的とするスチリル化合物(1)であることが確認された。このスチリル化合物(1)である4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ケターフェニル(以下、DPVQPと略すことがある。)は、融点が292℃であった。ガラス転移温度は104℃であった。

【0095】製造例2～9

第1表に記載の原料を用いた以外は、製造例1と同様にして、化合物2～9を合成した。測定した物性値を第1表に示す。

【0096】

【表1】


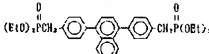

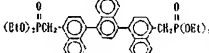

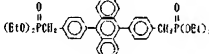

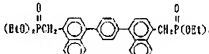
(30)

特開平 8-333569

57

58

第 1 表 - 1

		ケトン	ホスホン酸エステル
製 造 例	2	 $\text{C}=\text{O}$ 1.0 g	 1.2 g
	3	 $\text{C}=\text{O}$ 2.0 g	 2.7 g
	4	 $\text{C}=\text{O}$ 2.7 g	 4.2 g
	5	 $\text{C}=\text{O}$ 2.0 g	 2.5 g

法) EtO: エトキシ基

【0097】

【表2】


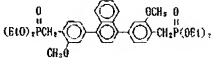

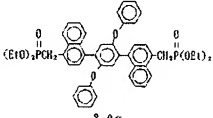

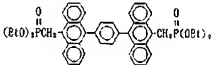

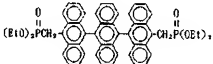
(31)

特開平 8-333569

59

69

第 1 表 - 2

		ケトン	ホスホン酸エステル
製 造 例	6	 t-Bu t-Bu $\text{C}=\text{O}$ 2.0 g	 $(\text{EtO})_2\text{PCH}_2$ CH_2O OCH_2 $\text{CH}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ 2.3 g
	7	 Et Et-N Et-N Et $\text{C}=\text{O}$ 3.1 g	 $(\text{EtO})_2\text{PCH}_2$ CH_2O OCH_2 $\text{CH}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ 3.0 g
	8	 NC $\text{C}=\text{O}$ 2.1 g	 $(\text{EtO})_2\text{PCH}_2$ CH_2O OCH_2 $\text{CH}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ 2.8 g
	9	 $\text{C}=\text{O}$ 2.0 g	 $(\text{EtO})_2\text{PCH}_2$ CH_2O OCH_2 $\text{CH}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ 3.0 g

注) EtO : エトキシ基
 Et : エチル基
 t-Bu : ターシナルブチル基

[0098]

【表3】

(32)

行開平 8-333569

61

第 1 表 - 3

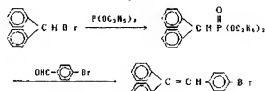
62

		化合物番号	収量 g	性状	融点	Tg	質量分析
		略号	収率 %		(°C)	(°C)	(FD-MS)
製 造 例	2	(1) DPVDPA	1.0 g 7.7 %	淡黄色 粉末	240	76	m/z=836 (M ⁺ :Z=1) m/z=818 (M ⁺ :Z=2) のみ
	3	(4) DPVTNA	2.8 g 8.0 %	淡黄色 粉末	251	108	m/z=736 (M ⁺ :Z=1) m/z=368 (M ⁺ :Z=2) のみ
	4	(2) DPVDPAN	4.0 g 8.8 %	淡黄色 粉末	332	105	m/z=686 (M ⁺ :Z=1) m/z=343 (M ⁺ :Z=2) のみ
	5	(3) DPVDNAB	3.2 g (%)	淡黄色 粉末	235	79	m/z=686 (M ⁺ :Z=1) m/z=343 (M ⁺ :Z=2) のみ
	6	(15) BPPVDPMOB	1.8 g 5.4 %	淡黄色 粉末	298	102	m/z=922 (M ⁺ :Z=1) m/z=461 (M ⁺ :Z=2) のみ
	7	(16) BAPVDMPOR	2.2 g 6.0 %	黄 色 粉末	264	87	m/z=1042 (M ⁺ :Z=1) m/z=521 (M ⁺ :Z=2) のみ
	8	(17) CPPVDAB	1.0 g 7.5 %	黄 色 粉末	253	81	m/z=838 (M ⁺ :Z=1) m/z=419 (M ⁺ :Z=2) のみ
	9	(6) DPVTAN	2.2 g 6.5 %	淡黄色 粉末	350	110	m/z=892 (M ⁺ :Z=1) m/z=446 (M ⁺ :Z=2) のみ

[0099] 製造例10 (化合物(27), DPVD * [化58])

PDMB の合成

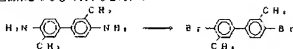
*



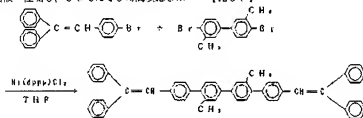
[0100] ジフェニルプロピメタン 2.00 g (0.8 mmol) と亜リン酸トリエチル 1.46 g (1 mmol) を 120 ~ 130 °C にて 8 h 加熱攪拌した。反応後冷却し、n-ヘキサン 50 ml にてダウソールを洗い、50

溶媒を蒸去して黄色液体 2.84 g (定量的) を得た。次に上記ホスホン酸エステル 2.84 g と p-プロモベンズアルデヒド 1.82 g (0.9 mmol) を DMSO 1 リットルに溶解し、カリウム-tert-ブトキシド 1.13 g を数回

に分けて室温にて加えた。その後室温で8h攪拌後、3.5リットルの水に反応物を投入し、クロロホルム1リットルにて3回抽出した。これをさらにシリカゲルカラム精製することにより、白色粉末2.6g(収率62%)を得た。



【0102】原料のジアミン化合物50g(0.23mol)を48%HBr水320ml、水960ml、酢酸560mlに溶解し、5℃以下に冷却した。冷却後NaNO₂ 35g/水430mlを5℃以下で20分て滴下し、同温で1時間攪拌した。その後ジアゾニウム塩水溶液をCuBr水溶液へ注加し、60℃にて3時間反応し※



【0104】前記(1)で合成したプロモ体68g(0.2mol)を600mlの脱水THF(関東化学製)に溶解させ、これをMg7.2g/80mlTHFへ50℃～60℃にて滴下した。滴下終了後、反応物をさらに1時間攪拌し、グリニヤール試薬を調整した。次に、1リットルの三口フラスコに、(2)で合成したジプロモ体23g(0.07mol)と1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンニッケル(II)クロライド[Ni(dppp)Cl₂] 3.0g(3.7×10⁻³mol)と脱水THF230mlを入れた。これをAragas雰囲気下、内温50～60℃に保ちながら、上記グリニヤール試薬を1時間かけて滴下した。滴下終了後反応物を、8h揮発除去し、放冷後反応物を3規定HCl水溶

※を得た。

【0101】

【化59】

※た、反応後冷却し、酢酸エチル1リットルで3回抽出し、水洗しMgSO₄にて乾燥した。さらにシリカゲルカラム精製することにより、白色粉末32g(収率%)を得た。

【0103】

【化60】

液500mlへ投入した。生成した沈殿を、水洗し、乾燥後、シリカゲルカラムを用い、展開溶媒塩化メチレンにて精製した。白色粉末2.6(収率46%)が得られた。さらにこれを昇華精製することにより、18gの昇華精製品が得られた。この化合物の融点は241℃であり、ガラス転移温度(Tg)は74℃であった。

【0105】製造例1～14

第2表に記載の原料を用いた以外は、製造例1)と同様にして、化合物11～14を合成した。測定した物性値を第2表に示す。

【0106】

【表4】

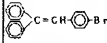
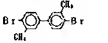
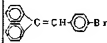
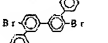
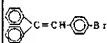
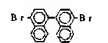
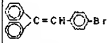
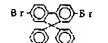
(34)

行開平 8-333569

65

66

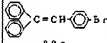
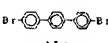
第 2 表 - 1

製 造 例	プロモ体		ジプロモアレーレン	
	10			6.6 g
	11			34.7 g
	12			48.8 g
	13			21.6 g

【0167】

本 * 【表5】

第 2 表 - 2

製 造 例	プロモ体		ジプロモアレーレン	
	14			8.9 g

【0168】

【表6】

(35)

特開平8-333569

67

68

第 2 表 - 3

		化合物番号 略号	収量 g 収率 %	性 状	融 点 (°C)	Tg (°C)	質量分析 (PD-MS)
製 造 例	10	(27)	21 g	白 色 粉末	241	74	$m/z=890$ ($M^+ : Z=1$) $m/z=345$ ($M^+ : Z=2$) のみ
		DPVDPNBi	46 %				
	11	(42)	8.9 g	白 色 粉末	232	106	$m/z=814$ ($M^+ : Z=1$) $m/z=407$ ($M^+ : Z=2$) のみ
		DPVDPDBi	28 %				
	12	(43)	9.6 g	淡黄緑 色粉末	—	112	$m/z=762$ ($M^+ : Z=1$) $m/z=381$ ($M^+ : Z=2$) のみ
		DPVDPDN	26 %				
	13	(55)	5.1 g	淡黄色 粉末	275	104	$m/z=682$ ($M^+ : Z=1$) $m/z=331$ ($M^+ : Z=2$)
		DPVDPDP	30 %				
	14	(60)	13 g	淡黄緑 色粉末	353	—	$m/z=738$ ($M^+ : Z=1$) $m/z=369$ ($M^+ : Z=2$) のみ
		DPVDPiP	62 %				

【0109】実施例1

25 mm×75 mm×1.1 mmのサイズのガラス基板上にITO（インジウムチンオキไซด์）電極を100 nmの厚さに成膜したものを透明指示基板とした。これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄したのち、純水で5分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。次に、この透明指示基板を市販の真空蒸着装置（日本真空技術（株）製）の基板ホルダーに固定し、5個のモリブテン製蒸着加熱ポートそれぞれに、化合物4、4'-ビス（N,N-ジ（3-トリル）アミノ）-4''-フェニルトリフェニルアミン（TAPTPA）を500 mg、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（1-ナフチル）-（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジアミン（NPD）200 mg、製造例1で得られたDPVQPを200 mg、4,4'-ビス（2-[4-（N,N'-ジフェニルアミノ）フェニル]ビフェニル）ビフェニル（DPAVBt）200 mg及びトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq）100 mgを入れた。

【0110】真空チャンバー内を1×10⁻⁴ Paまで減圧したのち、まずTAPTPA入りのポートを加熱してTAPTPAを基板上に体積させ、膜厚60 nmの正孔注入層を成膜した。次いで、NPD入りのポートを加熱し、NPDを蒸発させて膜厚40 nmの正孔輸送層を成膜した。次に、DPVQP入りのポートとDPAVBt

Bi入りのポートを同時に加熱蒸発させて、正孔輸送層上に、混合発光層として40 nm積層蒸着した（混合比はDPVBi：DPAVBt=40：1（重量比））。

最後に、Alq入りのポートを加熱してAlqを発光層上に体積させ、膜厚20 nmの電子注入層を成膜した。

【0111】次に、これを真空腔から取り出し、上記電子注入層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。タングステン製バスケットに銀ワイヤー0.5 gを入れ、別のモリブテン製ポートにマグネシウムリボン1 gを入れたのち、真空腔内を1×10⁻⁴ Paまで減圧して、マグネシウムを1.8 nm/secの蒸着速度及び銀を0.1 nm/secの蒸着速度で同時蒸着して、マグネシウム：銀混合電極を作製した。得られた素子に、ITO電極を精確にマグネシウム：銀混合電極を移植して、8 Vの電圧を印加し、発光テストを行ったところ、青色の均一発光が得られた。初期性能は、印加電圧8.9 Vで電流密度1.9 mA/cm²、輝度94.4 cd/m²、発光効率1.71 ルーメン/Wであった。この素子を初期輝度100 cd/m²にて、定電流電中で、定電流駆動させると、輝度が50 cd/m²になる半減時間は1000時間であった。この素子をガラスのハウジングを設けて、この中に不活性液体を入れることにより封止した。封止した素子を恒温恒湿試験装置に入れ、70℃、90%の湿度下で保存した。任意の時間取り出し、輝度計にて色度を測定した。

69

(36)

特開平8-333569

79

その結果、この素子は500時間以上色変化することなく安定であった。このように、発光特性もよく、耐熱性に優れた有機EL素子を提供することができた。

【0112】実施例2～14

実施例1において、製造例1で得られたDPVQPの代わりに、製造例2～14で得られた第3表記載の発光材料化合物を用いた以外は、実施例1と同様の構成の素子*

を作製し、同様にして素子の性能を測定した。結果を第3表に示す。また、封止方法及び耐熱性試験条件（70℃、90%）も同一にした場合の色変化が始まるまでの保存寿命を第3表に示す。但し、測定は500時間までとした。

【0113】

【表7】

第 3 表

	発光材料 化合物	印加 電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝 度 (cd/m ²)
実 施 例	2 DPVDPMA	10	4.9	161
	3 DPVTNA	10	4.6	173
	4 DPVDPAN	6.5	3.5	128
	5 DPVDNAB	8	3.8	135
	6 DPVPDPHGB	8	4.5	170
	7 DAPVONDFOB	8	3.2	118
	8 CPPVDAB	8	4.2	98.5
	9 DPVTAN	8	5.1	160
	10 BPVPDGBi	8	3.7	150
	11 DPVPDPBi	8	4.1	167
	12 DPVPDEN	8	3.4	145
	13 DPVPDPF	8	4.7	115
	14 DPVDPTP	8	3.2	140
比 較 例	1 DPVBi	7.5	1.6	100

【0114】

【表8】

39

71

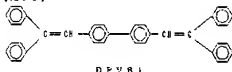
第 3 表 - 2

		輝度 電流密度	発光 効率 (lm/w)	70℃、90%湿度 保存寿命 (時間)
実 施 例	2	3.3	1.05	320
	3	3.7	1.20	280
	4	3.7	1.8	500
	5	3.4	1.4	335
	6	3.8	1.5	500
	7	3.7	1.5	340
	8	2.3	0.93	420
	9	3.1	1.25	500
	10	4.1	1.61	310
	11	4.1	1.62	500
	12	4.2	1.70	450
	13	2.3	1.00	350
	14	4.3	1.74	500
	比較 例	1	62.5	2.0

【0115】比較例1

表縮例1において、製造例1で得られたDPVQPの代わりに、下記式

【化61】



(37)

特開平8-333569

72

で表されるDPVB₁を発光材料化合物に用いた以外は、実施例1と同様の構成の素子を作製し、同様にして素子の性能を測定した。結果を第3表に示す。また、封止方法及び耐熱性試験条件(70℃、90%)も同一にした場合の色変化が始まるまでの保存寿命を第3表に示す。但し、測定は500時間までとした。

【0116】上記比較例1より明らかに、DPVB₁でも発光特性はある程度良好なものの、70℃、90%湿度で100時間保存した場合には、色変化した。

- 15 一方、上記表縮例1～14においては、発光効率は10ルーメン/W以上有り、且つ、70℃、90%湿度で保存した場合、色変化するの260～500時間経過した以後であった。これらの結果は、比較例1で用いた発光材料DPVB₁では、ガラス転移温度(T_g)が63.6℃と低いのに対し、製造例1～14の発光材料は、ガラス転移温度が74℃～112℃と高いために、表縮例において70℃、90%湿度で保存した場合の色変化するまでの時間も長くなったものと考えられる。

【0117】

- 20 【発明の効果】以上の如く、本発明で用いられるジスチリルアリーレン誘導体を含有する有機E₁素子は従来のスチリル化合物等を含有する素子と比較して、E₁発光特性に優れ、且つ、熱安定性にも優れた長寿命の素子である。従って、本発明のE₁素子は、様々な工業分野において有効に利用することができる。

39